

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-345677

(43) 公開日 平成4年(1992)12月1日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 J 4/02

識別記号

J B L

J B Q

庁内整理番号

7242-4 J

7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-146544

(22) 出願日 平成3年(1991)5月23日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 田口 広一

群馬県渋川市中村1, 135 電気化学工業
株式会社渋川工場内

(72) 発明者 岩田 金平

群馬県渋川市中村1, 135 電気化学工業
株式会社渋川工場内

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 アクリレートモノマー及び/またはメタアクリレートモノマー、酸化カルシウム、有機過氧化物及び還元剤を含有してなる一液型あるいは二液型接着剤組成物。

【効果】 耐熱劣化性が極めて優れており、得られる接着体は焼付け塗装が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー、酸化カルシウム、有機過酸化物及び還元剤を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】 アクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー及び有機過酸化物を含有する第一液とアクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー及び還元剤を含有する第二液とからなり、第一液及び第二液のいずれか一方または両方に酸化カルシウムを含有させることを特徴とする接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱劣化性に優れたアクリル系接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、エレベーターや自動車などの構造物の鋼板や電気亜鉛メッキ鋼板の接着にも反応硬化型のアクリル系接着剤が用いられるようになってきた。反応硬化型のアクリル系接着剤としては、嫌気性接着剤、第二世代のアクリル系接着剤（SGA）、熱硬化型接着剤などが知られている。

【0003】 嫌気性接着剤は、被着体間において接着剤組成物を圧着して空気を遮断することにより硬化する。したがって、圧着する際に被着体からハミ出して空気に接触する部分の接着剤は硬化しないが、接着剤が一液型で作業性に優れるため、広く使用されている。

【0004】 第二世代のアクリル系接着剤は、二液型であるが、二液の正確な計量を必要とせず、極めてラフな計量、混合、時には二液の接触のみで常温で数分ないし数十分で硬化する優れた作業性を有し、しかも高い剥離強度、衝撃強度を有し、はみ出し部分の硬化も良好であるため広く用いられている。

【0005】 熱硬化型接着剤は、アクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマーと有機過酸化物を主成分とし、加熱により過酸化物を分解させて硬化させる一液型接着剤である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のアクリル系接着剤は、それを用いた硬化接着剤層の耐熱劣化性が低く、加熱により大幅な接着強度の低下をきたすという問題があった。具体的には、例えば、鋼板や亜鉛メッキ鋼板を被着体とし、これらを接着剤で接着した接着体は、160～180℃で30～60分程度焼付け塗装されることが多く、従来のアクリル系接着剤は、焼付け塗装のような高温に接した場合には接着部が劣化して接着強度の大幅な低下を起すという欠点を有していた。

【0007】 アクリル系接着剤の耐熱劣化性の向上に関しては種々の提案がなされている。例えば、特開昭58-173174号公報や特開昭58-174476号には耐熱性の高いポ

リシロキサンやエチレン-アクリルゴムをエラストマー成分として使用し、耐熱劣化性の向上を図っている。また、特開昭62-129372号公報ではアクリレート成分及び／またはメタアクリレート成分にエポキシアクリレートを配合して耐熱劣化性を向上させることが記載されている。更に特開昭58-147477号公報では遊離有機酸を存在させないでブタジエン系エラストマーと含リン化合物を併用することで耐熱劣化性を向上させることが開示されている。

【0008】 しかしながら、上記の方法では十分に耐熱劣化性を向上させることができず、特に亜鉛メッキ鋼板のような被着体の場合は耐熱劣化性を向上させる効果が充分でなかった。このような状況下において、耐熱劣化性の優れたアクリル系接着剤が求められていた。

【0009】

【課題点を解決するための手段】 本発明は、アクリル系接着剤の耐熱劣化性を向上させることを目的としてなされたものであり、以下を要旨とするものである。

【0010】 (1) アクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー、酸化カルシウム、有機過酸化物及び還元剤を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

【0011】 (2) アクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー及び有機過酸化物を含有する第一液とアクリレートモノマー及び／またはメタアクリレートモノマー及び還元剤を含有する第二液とからなり、第一液及び第二液のいずれか一方または両方に酸化カルシウムを含有させることを特徴とする接着剤組成物。

【0012】 本発明の接着剤組成物は、二液型としても一液型としても使用することができる。

【0013】 本発明で使用するアクリレートモノマー及びメタアクリレートモノマーは、ラジカル重合可能であれば特に制限はなく、その例を示せばつぎの通りである。

【0014】 ① 一般式 (I)



で表される単量体。

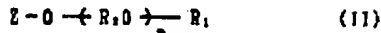
【0015】 式中、Z は (メタ) アクリロイル基、 $CH_2=CHCOOCH_2-$ 基、または $CH_2=C(CH_3)COOCH_2-$ 基を示し、 R_1 は炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、または (メタ) アクリロイル基を表す。

【0016】 このような単量体は、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、グリセロール (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メ

タ) アクリレートなどが挙げられる。

【0017】② 一般式 (II)

【化1】

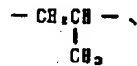


で表される単量体。

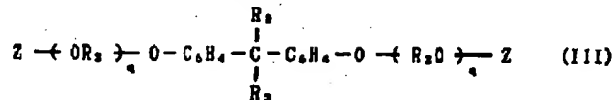
【0018】式中、Z および R_1 は前述のとおりである。

R_1 は $-C_2H_5-$ 、 $-C_3H_7-$ 、

【化2】



$-C_4H_9-$ 、または $-C_6H_{13}-$ であり、p は 1~25 の整数を*



で表される単量体。

【0021】式中、Z および R_2 は前述のとおりである。
 R_3 は H または炭素数 1~4 のアルキル基を示し、q は 0~8 の整数を表す。

【0022】このような単量体としては、例えば 2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0023】④ 前記①、②および③に記載の単量体に含まれない多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル。

【0024】このような単量体としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0025】⑤ (メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマー。

【0026】このような単量体としては、例えば水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルと有機ポリイソシアネートおよび多価アルコールを反応することにより得られる。ここで水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの例としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどが挙げられる。また、有機ポリイソシアネートの例としては、トルエンジイソ

*表す。

【0019】このような単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

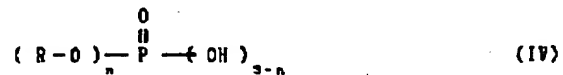
【0020】③ 一般式 (III)

【化3】

ト、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。多価アルコールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0027】⑥ 一般式 (IV)

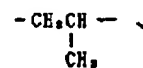
【化4】



【式中、R は $CH_2=CR_4CO(OR_5)_2$ 、-基

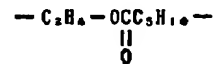
(但し、 R_4 は H または CH_3 、 R_5 は $-C_2H_5-$ 、 $-C_3H_7-$ 、

【化5】



$-C_4H_9-$ 、 $-C_6H_{13}-$ または

【化6】



を表し、m は 1~10 の整数である。)を表し、n は 1 または 2 である。]

【0028】この一般式 (IV) で示される酸性リン酸化化合物の例としては、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェートなどが挙げられる。以上、①、②、③、④、⑤及び⑥で述べた単量体は1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】本発明で使用される酸化カルシウムとしては、酸化カルシウムを含有するものであれば使用するこ

とができ、通常市販されている酸化カルシウムは勿論、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどを含有するものであってもよい。酸化カルシウムは、任意の形状のものをを用いることができるが、粉末状のもの、特に粒子径が100 μm 以下の微粉末が好ましい。

【0030】酸化カルシウムは、二液型接着剤に配合する場合、第一液及び第二液のいずれか一方または両方に配合されるが、両方に配合する方が好ましい。

【0031】酸化カルシウムを配合する方法には特に制限はないが、接着剤の貯蔵中に酸化カルシウムの沈降分離や吸湿などが懸念される場合は、分散安定剤を用いたり、接着剤の使用に際して酸化カルシウムを配合することができる。

【0032】酸化カルシウムを配合する割合は、(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対して、純分で5重量部から40重量部が好ましく、5重量部未満では耐熱劣化性を向上させる効果が少なく、40重量部を越えると接着剤組成物の粘度が高くなる。

【0033】有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が例示されるが、これらに限定されるものではない。有機過酸化物の配合割合は、(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対して0.1~20重量部であり、0.1重量部未満では硬化速度が遅く、20重量部を越えると貯蔵安定性が低くなる。

【0034】本発明で使用する還元剤は、前記有機過酸化物と反応し、ラジカルを発生する還元剤であれば制限なく使用できる。代表的な還元剤としては第3級アミン、チオ尿素誘導体、金属塩などがあげられる。第3級アミンとしてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルパラトルイジンなどが例示される。チオ尿素誘導体としては2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素などが例示される。金属塩としてはナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジリアセチルアセトンなどが例示される。

【0035】還元剤の配合割合は、(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対して0.05~15重量部、更に好ましくは0.1~10重量部である。

【0036】本発明の接着剤には、(メタ)アクリル酸を配合して接着剤の硬化速度の増大及び密着性の向上をはかることができる。

【0037】本発明の接着剤には剥離強度、衝撃強度を向上させるため、エラストマー成分を配合することができる。エラストマー成分としては、例えばニトリル-ブタジエンゴムなどの各種合成ゴムが挙げられる。

【0038】この他に粘度、流動特性などを調節する目的で、例えば有機溶剤、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合体(MBS)、線状ポリウレタンなどの熱可塑性高分子や微粉末シリカなども配合することができる。

【0039】また、本発明の組成物では空気に接している部分の硬化を更に迅速にするために、各種ワックス類を配合することもできる。

【0040】更に、貯蔵安定性を改良する目的で各種重合禁止剤、酸化防止剤などの既に知られている添加剤を配合することも可能である。また、目的によっては可塑剤、充填剤、着色剤等も添加することが可能である。

【0041】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0042】実施例1~実施例4及び比較例1

表1の配合割合で各成分を混合して各例の第一液及び第二液それぞれを調製した。

【0043】接着体用試験片として、200×25×1.2mmサイズ及び200×25×0.4mmサイズのリン酸塩処理した電気亜鉛メッキ鋼板(SECC-P)各1枚を用い、それぞれの片面に対し、前記で調製した第一液と第二液を同重量ずつ混合した接着剤を、接着体の硬化接着剤層厚が100 μm となるように混合後直ちに塗布し、塗布面同士を貼合わせた。これを室温で24時間養生して接着体を得た。

【0044】この接着体を160~200℃の各温度雰囲気中に1時間放置して加熱処理後、23℃に放冷し、ISO 4578-1979(引張速度100mm/分)に従って剥離強度(単位:kg/25mm)を測定した。結果を表1に示す。

【0045】実施例5

表1に示す配合の第一液及び第二液を用い、2枚の試験片のうち1枚の片面に第一液を、もう1枚の片面に第二液を接着体の硬化接着剤層厚が100 μm となるように塗布し、これらの塗布面同士を貼合せた以外は、実施例1と同様にして剥離強度を測定した。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

7

8

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	
配 合 割 合 (重 量 部)	第 一 液	N-220SH	10	10	10	10	10	
		BTA III N2	8	8	8	8	8	
		MMA	50	50	50	50	50	
		2HEMA	16	16	16	16	16	
		2EHMA	16	16	16	16	16	
		P-56	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		CaO	5	10	15	20	5	0
		CHP	5	5	5	5	5	5
		MEHQ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	第 二 液	N-220SH	10	10	10	10	10	10
		BTA III N2	8	8	8	8	8	8
		MMA	50	50	50	50	50	50
		2HEMA	16	16	16	16	16	16
		2EHMA	16	16	16	16	16	16
		P-56	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		CaO	5	10	15	20	5	0
		BTU	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		APEM/EA	2	2	2	2	2	2
割 断 強 度 (kg /25mm)	接 着 体 の 加 熱 温 度	無加熱	21.9	22.3	24.0	22.1	20.8	20.0
		160℃	20.9	22.7	22.8	22.8	20.8	9.1
		180℃	19.0	18.4	20.6	22.6	18.5	8.9
		200℃	12.1	12.8	14.6	17.5	12.3	6.1

【表1中の略称の説明】 N-220SH：アクリロニトリル-ブタジエンゴム（日本合成ゴム（株）製）、BTA III N2：MBS（呉羽化学工業（株）製）、MMA：メタクリル酸メチル、2HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、2EHMA：2-エチルヘキシルメタクリレート、P-56：パラフィン（mp 56℃）、CaO：酸化カルシウム（試薬一級、粉末状） CHP：クメンハイドロパーオキシド、MEHQ：ヒドロキノンモノメチルエーテル、E

TU：エチレンチオ尿素、APEM/EA：アシッドホスホキシエチルメタクリレート/エタノールアミン塩

【0047】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は耐熱劣化性が極めて優れており、本発明の接着剤組成物を用いて得られる接着体は、焼付け塗装が可能であり、その産業上の有益性は極めて大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成3年10月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明で使用するアクリレートモノマー及びメタアクリレートモノマーは、ラジカル重合可能であれば特に制限はなく、単官能（メタ）アクリレート（以下、（メタ）の表現は、アクリレート及びメタアクリレートのようにメタを付さないものとメタを付したものの両者を指称する。）及び多官能（メタ）アクリレートが

使用でき、それらを例示すれば次のようなものがある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】このような単量体は、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸テト

ラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、グリセロール(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

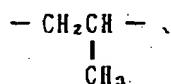
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】式中、Z およびR₁はR₁が五を含む以外前述のとおりである。R₂は-C₂H₅-, -C₃H₇-,

【化2】



-C₄H₉-, または-C₆H₅- であり、pは1~25の整数を表

す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】このような単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-345677

(43)Date of publication of application : 01.12.1992

(51)Int.Cl. C09J 4/02
C09J 4/02

(21)Application number : 03-146544 (71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 23.05.1991 (72)Inventor : TAGUCHI KOICHI
IWATA KINPEI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a one- or two-component acrylic adhesive compsn. excellent in resistance to thermal degradation by compounding a (meth)acrylate monomer, calcium oxide, an org. peroxide, and a reducing agent.

CONSTITUTION: An adhesive compsn. which may be of a one- or two-component type is prepared from an acrylate and/or methacrylate monomer, calcium oxide, an org. peroxide, and a reducing agent. When the compsn. is of a two-component type. the first one contains the monomer and the peroxide, and the second one. the monomer and the reducing agent. Calcium oxide is added to either or both of them.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office